

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
B82B 3/00

(11) 공개번호 10- 2004- 0107763
(43) 공개일자 2004년12월23일

(21) 출원번호 10- 2003- 0038183
(22) 출원일자 2003년06월13일

(71) 출원인 한국과학기술원
대전 유성구 구성동 373- 1

(72) 발명자 정희태
대전광역시 유성구 도룡동 383- 2 과기원 교수아파트 3- 403

이상엽
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 212- 702

김도현
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132- 1002

정대환
대전광역시 유성구 지족동 919 열매마을아파트 701- 902

고영관
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 125- 401

이석재
대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 103- 104

김병훈
서울특별시 동작구 사당2동 극동아파트 101- 1105

이재신
대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 307- 1507

(74) 대리인 이처영

심사청구 : 있음

(54) 금속이 점재된 전도성 탄소나노튜브의 제조방법 및 이를이용한 패턴 형성방법

요약

본 발명은 카르복실화된 탄소나노튜브(CNT)에 화학적 작용기를 이용하여 금속 나노 결정을 점재(dot)시켜 얻어지는 전도성 CNT, 상기 전도성 CNT를 패턴이 형성된 기질상에 높은 표면밀도를 가지도록 반복하여 적층하는 것을 특징으로 하는 전도성 CNT 패턴의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 전도성 CNT 및 그 패턴은 바이오물질과 반응하는 바이오 리셉터를 부착한 바이오센서로 응용가능성이 매우 클 것으로 기대된다.

대표도

도 3d

색인어

탄소나노튜브, 전기전도도, 금속, 패턴, 리셉터, 바이오센서

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 금 나노입자가 점재된 탄소나노튜브(CNT)의 제작과정을 보여주는 개략도이다.

도 2는 실리콘기질에 포토리쓰그래피 기술을 이용하여 도 1의 CNT를 집적하기 위한 일정모양의 고분자 마스크 패턴을 만드는 과정을 나타낸 개략도이다.

도 3은 금 나노입자가 점재된 CNT 패턴의 제작방법을 보여주는 공정도이다. (a)는 패턴이 형성된 기질 표면에 티올기(-SH)를 노출시키고, 금 나노결정이 점재된 CNT 단층을 고정하는 개략도이다. (b)는 (a)에서 형성된 CNT 단층에 두 개의 티올기를 가지는 화합물질을 이용하여 또 다른 금 나노결정이 점재된 CNT를 고정하는 개략도이다. (c)는 (b)의 방법을 반복하여 표면에 금 나노입자가 점재된 CNT의 표면 밀도를 높이는 방법의 개략도이다. (d)는 (c)의 방법을 반복하여 금 나노입자가 점재된 CNT를 고밀도로 적층하는 방법을 보여주는 개략도이다. (e)는 기질상에 금 나노입자가 점재된 CNT가 고밀도로 적층되어 패턴을 형성한 결과를 보여주는 개략도이다.

도 4는 금 나노입자가 점재된 CNT 표면의 금 결정과 결합하거나 반응하는 작용기를 지닌 다양한 리셉터들이 부착된 후, 다양한 종류의 표적 바이오 물질들과 선택적으로 상호작용하는 것을 보여주는 개략도이다. 1과 2는 표적 바이오 물질과 반응할 수 있는 바이오 리셉터를 나타내고, 4는 상기 바이오 리셉터와 반응할 수 있는 표적 바이오물질을 나타낸다. 3은 바이오 리셉터 중에서 올리고뉴클레오티드를 나타내고, 5는 전도성 CNT의 금속에 고정된 상기 올리고뉴클레오티드와 혼성화 반응할 수 있는 상보적 핵산을 나타내며, 6은 반응성이 없는 일반 바이오물질을 나타낸다.

도 5(a)는 CNT에 티올기(-SH)를 형성한 후, 금 콜로이드를 반응시켜 얻어진 금 결정이 점재된 CNT의 TEM 사진이고, (b)는 티올기(-SH)가 형성되지 않은 CNT를 금 콜로이드와 반응시킨 CNT의 TEM 사진이다.

도 6은 도 5를 고배율로 확대 관찰한 HR-TEM 사진이다.

도 7은 CNT에 점재된 금 결정에 대한 XPS 이중피크(doublet) 스펙트럼이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 카르복실화된 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)에 금속을 점재한 전도성 CNT, 그 제조방법 및 상기 전도성 CNT를 화학적 방법으로 패턴이 형성된 기질 표면에 적층하여 높은 표면밀도를 가지는 CNT 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

발명의 배경

CNT란 지구상에 다량으로 존재하는 탄소로 이루어진 탄소 동소체로서 하나의 탄소가 다른 탄소원자와 육각형 벌집 무늬로 결합되어 튜브형태를 이루고 있는 물질이며, 튜브의 직경이 나노미터(nm=10억분의 1미터) 수준으로 극히 작은 영역의 물질이다. CNT는 우수한 기계적 특성, 전기적 선택성, 뛰어난 전계방출 특성, 고효율의 수소저장매체 특성 등을 지니며 현존하는 물질 중 결합이 거의 없는 완벽한 신소재로 알려져 있다.

이에 CNT는 각종 장치의 전자방출원(electron emitter), VFD(vacuum fluorescent display), 백색광원, FED(field emission display), 리튬이온 2차전지전극, 수소저장 연료전지, 나노 와이어, 나노 캡슐, 나노 핀셋, AFM/STM 팁(tip), 단전자 소자, 가스센서, 와 공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용 가능성을 보여주고 있다. CNT는 이처럼 역학적 견고성과 화학적 안정성이 뛰어나고, 반도체와 도체의 성질을 모두 띌 수 있으며, 직경이 작고 길이가 상대적으로 매우 긴 특성 때문에, 평판표시소자, 트랜지스터, 에너지 저장체 등의 소재로서 뛰어난 성질을 보이고, 나노코기의 각종 전자소자로서의 응용성이 매우 크다.

상기 표현한 특성들을 보다 다양하게 응용하기 위해 단일벽 CNT들을 잘게 자르기 시작했다. 이렇게 잘라진 CNT들은 잘라진 단면(ends) 및 옆면(sidewall)의 일부에 주로 -COOH 화학적 작용기를 가지게 된다. 이러한 화학적 작용기를 이용하여 다양한 물질들을 화학적으로 붙이기 시작하여 CNT의 성질을 개질하기도 하였다. 더 나아가 화학적 기작에 의해 CNT의 작용기를 -SH 기로 치환한 후, 금 표면에 미세접촉 인쇄(micro contact printing) 기법을 이용하여 표면에 패턴화한 보고(Nan, X. et al., J. Colloid Interface Sci., 245: 311- 18, 2002)와 정전기적 방법(electrostatic method)을 이용하여 CNT를 표면에 다중막으로 고착시킨 보고가 있다(Rouse, J.H. et al., Nano Lett., 3:59- 62, 2003). 그러나 전자는 CNT의 표면 밀도가 낮고 결합력이 약하다는 단점이 있으며, 후자는 선택적으로 표면에 고정하는 패턴링 방법을 적용할 수 없다는 치명적인 단점을 가지고 있다. 따라서 새로운 형태의 표면 고정법 개발이 절실히 요구되고 있다.

최근, CNT의 전기적, 반도체 성질 또는 구조적으로 안정한 특성을 이용하여, 바이오품질을 고정한 CNT의 전기화학적 변화를 통한 반응검출에 대한 연구가 이루어지고 있다 (Dai, H. et al., ACC. Chem. Res., 35:1035- 1044, 2002; Sotiropoulou, S. et al., Anal. Bioanal. Chem., 375:103- 105, 2003; Erlanger, B.F. et al., Nano Lett., 1:465- 467, 2001; Azamian, B.R. et al., JACS, 124:12664- 12665, 2002).

한편, 단백질- 리간드 반응의 대표적인 예로, 아비딘(avidin)- 바이오틴 (biotin) 반응을 들 수 있는데, 고분자로 처리된 기질위에 CNT를 이용하여 채널을 형성한 다음, 전기화학적인 방법을 통하여 스트렙토아비딘의 결합을 측정하였다 (Star, A. et al., Nano Lett., 3:459- 463, 2003).

고밀도의 CNT 멀티레이어(multilayer)를 만들어 그 위에 DNA를 부착한 다음, 상보적으로 결합하는 DNA를 검출하는 방법은 게놈분석(genotyping), 돌연변이 검색(mutation detection), 병원성 균 진단(pathogen identification) 등에 유용하다. PNA(peptide nucleic acid: DNA 유사체)를 단일벽(single walled) CNT에 위치 특이적으로 고정하고, 목적 DNA와 상보적으로 결합하는 것을 검출한 보고가 있다(Williams, K.A. et al., Nature, 420:761, 2001). 또한, 전기화학적인 방법을 통해 올리고뉴클레오타이드를 CNT 어레이에 고정하고, 구아니딘 산화(guanidine oxidation) 방법을 통해 DNA를 검출한 예도 있다(Li, J. et al., Nano Lett., 3:597- 602, 2003). 그러나 이것들은 CNT를 바이오 칩의 제작 및 개발에 적용한 것은 아니다.

최근, CNT를 이용한 고용량의 바이오분자 검출센서(WO 03/016901 A1)가 알려져 있다. 기질위에 화학적 연결체를 사용하여 복수의 CNT를 배열하고 여러 종류의 리셉터를 부착하여 얻어지는 멀티채널형 바이오칩에 관한 것으로, 비교적 전기전도도가 약하여 정확하게 분석하기 어려운 단점을 가지고 있다.

바이오센서로서 CNT가 주목받는 이유는 첫째, 레이블링이 필요 없고 둘째, 단백질의 변형 없이 수용액 상에서 반응을 진행시킬 수 있기 때문이다. 새로운 나노물질과 생물학적 시스템의 결합은 질병진단(유전병), 프로테오믹스, 나노 바이오기술 분야에서 중요한 응용기술들을 창출해 나갈 것이다.

한편, CNT를 생명공학분야에서 응용하는 사례가 최근에 많이 등장하고 있다. 글루코스 센서, 단백질의 검출, 특정 DNA 서열의 검출 (Anal. Bioanal. Chem., 375:103- 105, 2003; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 100(9):4984- 9, 2003; Anal. Bioanal. Chem., 375:287- 293, 2003) 등이 그것이다. CNT를 기반으로 한 다층(multilayer)에서의 생물분자 검출은 표면적이 넓고 전기전도도 성질이 우수하여 DNA와 같은 생물분자가 고정되는 양을 늘릴 수 있고, 생물분자에 대한 검출 민감도를 증대시킬 수 있다.

또한 CNT에 각종 작용기를 결합시키는 기술과 함께 무기물질에 해당하는 CNT에 대한 수용성을 증대시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. DNA를 공유결합으로 부착한 CNT는 물이나 유기용매에도 잘 녹을 뿐만 아니라, CNT가 수용액 상에서 잘 분산되도록 하는 특성을 가진다. 이는 수용성 CNT, 자기조립성 표면(self-assembly surface), 화학 또는 바이오센서 개발에 중요한 역할을 한다(Nat. Mater., 2(5):338- 42, 2003; Science, 265:1850, 1994; Adv. Mater., 10:701- 3, 1998).

최근의 BT(biotechnology)와 NT(nanotechnology)가 결합하는 추세는 특이적으로 결합(specific binding)할 수 있는 바이오품질의 성질을 이용한 혼성 나노재료(hybrid nanomaterial)의 개발을 촉진시켰다. DNA는 원하는 위치(desired locations : 본 발명에서는 금 나노결정이 붙은 위치)에 가서 결합할 수 있는 스마트 나노와이어(smart nanowire)로 각광을 받고 있다.

이렇듯, 서로 다른 분야의 결합은 새로운 기술(frontier technology)을 창출하고 있다. 특히 IT(information technology), NT 및 BT의 결합은 필요불가결한 분야가 되었다. 이로부터 전기적인 검출법이라는 빠르고 정확한 디지털 정보를 바이오물질의 존재유무와 반응성 등과 같은 아날로그 데이터 측정에 이용할 수 있게 되었다(Chen, J. et al., JACS, 122:657- 660, 2000; Dahne, L. et al., JACS, 123:5431- 5436, 2001).

현재로서는 바이오칩에서 반응결과를 검출하는 방법은 기존의 형광물질과 동위원소 등을 이용하는 방법이 가장 보편적이나(Toriba, A. et al., Biomed. Chromatography:BMC., 17:126- 132, 2003; Raj, S.U. et al., Anal. Chim.Acta, 484:1- 14, 2003; Peggy, A.T. et al., J. Microbio. Meth., 53:221- 233, 2003), 좀더 손쉽고 정확하게 전기적 성질을 측정할 수 있는 새로운 방법들이 시도되면서 CNT라는 신소재의 필요성이 더욱 높아지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기 종래기술의 문제점을 극복하기 위한 것으로, 금속을 접재하여 전기전도도가 우수한 CNT 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 금속이 접재된 CNT를 기질상에 적층하여 CNT 패턴을 형성하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 높은 표면 밀도와 우수한 전기전도도를 갖는 CNT 필름을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 카르복실기를 갖는 CNT를 제공하는 단계; (b) 상기 CNT의 카르복실기를 아미노기와 티올기를 동시에 가지는 화학 물질의 아미노기와 결합시켜 티올기로 개질된 CNT를 얻는 단계; 및 (c) 상기 단계에서 얻어진 티올기로 개질된 CNT의 티올기에 금속을 결합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속이 접재된 전도성 CNT의 제조방법을 제공한다.

상기 아미노기와 티올기를 동시에 가지는 화학물질은 $\text{NH}_2 - \text{R}_1 - \text{SH}$ 인 것이 바람직하고, 여기서, R_1 은 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다.

상기 (a) 단계는 CNT를 산으로 처리하는 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 금속은 금(Au)인 것을 특징으로 할 수 있다.

상기 (c) 단계는 티올기로 개질된 CNT에 금속 나노입자 또는 콜로이드를 반응시킨 다음, 환원시키는 것임을 특징으로 할 수 있다.

본 발명은 또한, $\text{CNT} - (\text{CONH} - \text{R}_1 - \text{S} - \text{M})_r$ 의 형태를 가지는 금속이 접재되어 있는 전도성 CNT를 제공한다. 여기서, M은 금속을 나타내고, r은 1이상의 자연수이며, 상기 금속은 금인 것을 특징으로 할 수 있다.

상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 표면에 티올기가 노출된 기질을 제공하는 단계; (b) 상기 기질표면의 티올기에 상기 금속이 접재된 전도성 CNT의 금속을 결합시키는 단계; 및 (c) 상기 기질에 부착된 CNT에 상기 금속이 접재된 전도성 CNT를 결합시켜 CNT를 적층하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 CNT의 패턴을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 또한, (a) 표면에 티올기가 노출된 기질을 제공하는 단계; (b) 상기 기질표면의 티올기에 상기 금속이 접재된 전도성 CNT의 금속을 결합시키는 단계; (c) 상기 기질에 부착된 전도성 CNT에 상기 전도성 CNT를 결합시켜 전도성 CNT를 적층하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계를 반복하여 전도성 CNT의 밀도를 높이는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 CNT 필름의 제조방법 및 상기 방법으로 제조되고, 기질- $[\text{CONH} - \text{R}_2 - \text{S} - \text{Au} - \text{CNT} - \text{Au} - (\text{S} - \text{R}_3 - \text{S} - \text{Au} - \text{CNT} - \text{Au})_p]_q$ 의 구조를 갖는 전도성 CNT 필름을 제공한다. 여기서 p와 q는 1이상의 자연수이다.

상기 (a) 단계는 표면에 아미노 작용기가 노출된 기질을 카르복실기와 티올기를 동시에 가지는 화학물질로 처리하여, 상기 기질상의 아미노기와 상기 화학물질의 카르복실기 간에 아미드 결합을 형성시키는 것임을 특징으로 할 수 있다.

상기 카르복실기와 티올기를 동시에 가지는 화학물질은 $\text{HOOC} - \text{R}_2 - \text{SH}$ 의 물질이 바람직하고, 여기서 R_2 는 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다.

상기 표면에 아미노 작용기가 노출된 기질은 기질을 아미노알킬옥시실란으로 처리하여 얻어진 것임을 특징으로 할 수 있다.

상기 아미노기와 카르복실기의 결합시에 커플링제와 베이스(base)를 사용하는 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 (c) 단계는 이중 티올 작용기를 가진 링커를 이용하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 이중 티올 작용기를 가진 링커는 H_2S-R_3-SH 인 것이 바람직하고, 여기서 R_3 는 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다.

또한 상기 기질은 원하는 위치에 전도성 CNT를 부착하기 위하여 포토레지스트 또는 고분자 패턴이 형성되어 있는 것임을 특징으로 할 수 있고, 상기 기질은 유리, 실리콘, 용융실리카, 플라스틱 및 PDMS로 구성된 군에서 선택되는 것임을 특징으로 할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 '점재(dot)'란 용어는 CNT에 금속이 점 모양으로 결합되는 것으로 정의된다.

본 발명에서는 기존 CNT의 전기적 특성을 개선하기 위해 금속입자를 CNT에 점재하였으며, 금속 나노결정이 점재된 CNT를 화학적 작용기가 코팅된 고체 기질 위에 화학적 결합을 통하여 반복적으로 적층하여 높은 표면 밀도를 갖는 전도성 CNT 패턴(또는 필름)을 제작하였다.

본 발명에 의하면, CNT를 일정한 위치에 놓여진 촉매로부터 성장시켜서 완성했던 종래 기술의 한계에서 벗어나, 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴을 상온에서 형성할 수 있다. 즉, CNT를 기판에 부착하는 방법으로는 크게 전기적인 방법과 화학적인 방법이 있다. 전기적인 방법이 CNT의 위치를 비교적 자유롭게 조절할 수 있는데 반해, 화학적인 방법은 기판을 특정 작용기로 수정한 후 CNT가 부유된 용액에 일정시간 담그는 방식을 택하므로 전체의 기판에서 특별히 원하는 부분에만 부착시킨다는 것은 매우 곤란하다.

원하는 위치에 CNT를 결합시켜 다양한 패턴을 형성하기 위해서는 기판의 특정부분만 노출시키고, CNT가 분산된 용액에서 장시간 견딜 수 있어야 하며, CNT를 중착시킨 후에는 깨끗이 제거되어 PDMS와 같은 상판을 쉽게 부착시킬 수 있어야 한다.

본 발명은 화학적인 방법의 장점을 최대한 이용할 수 있도록 고분자를 이용하여 기판의 패턴을 형성하여 상기 종래 기술의 단점을 개선하였다. 또한 지금까지 플라즈마 화학기상증착법, 열 화학기상증착법과 같은 고온 기작으로 인한 고분자 패턴닝 등의 어려움과 강산에서의 절단과정에서 일어나는 -COOH 등 화학작용기의 부재 등과 같은 종래기술의 문제점을 해결하는 것이 가능하다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

1. 금 나노결정이 점재된 CNT의 제조

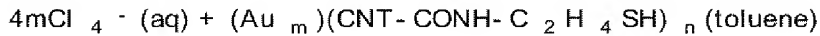
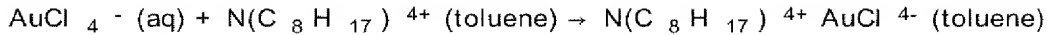
도 1은 강산에서 잘려진 CNT에 산화환원 방법을 이용하여 금 입자를 점재(dot)하는 방법을 보여주는 개략도이다. 강산에 의해 잘려진 CNT는 카르복실 작용기(-COOH)를 갖고 있다. 상기 CNT의 카르복실 작용기를 아미노(-NH₂) 작용기와 티올(-SH) 작용기를 동시에 가진 링커의 아미노 작용기와 결합시켰다.

이때, 상기 결합반응의 커플링제로써 DCC (1,3-dicyclohexyl carbodiimide), HATU (O-(7-azabenzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium hexafluorophosphate), HBTU (O-(benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium hexafluorophosphate), HAPyU (O-(7-azabenzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-bis(tetramethylene)uronium hexafluorophosphate), HAMDU (O-(7-azabenzotriazol-1-yl)-1,3-dimethyl-1,3-dimethylenuronium hexafluorophosphate), HBMDU (O-(benzotriazol-1-yl)-1,3-dimethyl-1,3-dimethylenuronium hexafluorophosphate) 등과 베이스(base)로써 DIEA(diisopropylethylamine), TMP(2,4,6-trimethylpyridine), NMI(N-methylimidazole) 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 물을 용매로 사용할 때 커플링제로서 EDC(1-ethyl-3-(3-dimethylamino)propyl) carbodiimide hydrochloride)를, 커플링제의 보조제로서 NHS(N-hydroxysuccinimide), NHSS(N-hydroxysulfosuccinimide) 등을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 커플링제는 -COOH 작용기와 -NH₂ 작용기가 아미드 결합(-CONH-)을 형성하는 역할을 하며, 상기 베이스와 보조제는 커플링제가 아미드 결합을 형성할 때 효율을 높일 수 있도록 도와주는 역할을 한다.

상기 아미노 작용기와 티올 작용기를 동시에 가지는 링커는 NH₂-R₁-SH로 표시되는 화학물질이 바람직하다. 여기서, R₁은 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다.

상기 티올 작용기로 개질된 CNT에 HAuCl₄, HAuCl₄·3H₂O, HAuBr₄, AuCl₄K, AuCl₄Na, AuBr₄K, AuBr₄Na 등과 같은 금 나노입자, 더 바람직하게는 HAuCl₄ 금 콜로이드를 반응시켜 금의 핵 부위(gold nucleation site)를 생성한 후, 하기 [반응식 1]에서와 같이 이온 추출 반응(ion extraction reaction)을 이용하여 금 나노입자를 환원시켜 CNT에 금 결정을 점재시켰다.

[반응식 1]



최종적으로 'CNT-(CONH-R₁-S-Au)_r'의 형태를 가지는 금이 접재된 전도성 CNT가 얻어진다. 여기서 r은 1이상의 자연수이다.

금 대신에 은(Ag) 나노입자, 백금(Pt) 나노입자, 철(Fe) 나노입자, 니켈(Ni) 나노입자, 코발트(Co) 나노입자 등도 사용될 수 있다. 이때 산화된 형태의 상기 금속 입자들을 산화환원 반응을 이용하여 티올 작용기 등과 같은 특이 화학작용기로 개질된 CNT에 상기 금속들을 환원시켜 접재시킬 수 있다 (Jiang, K. et al., Nano Lett., 3:275-277, 2003).

2. 기질 위에 멀티채널 타입(multichannel type)의 패턴 형성

유리, 실리콘웨이퍼, 플라스틱 등의 기질에 CNT를 일정부분 고정시키기 위해서는 액상에서 오랫동안 견딜 수 있는 패턴을 형성할 필요가 있다. 기질에 패턴을 형성하는 방법은 두 가지가 있다. 첫째는 음성감광재를 이용하여 CNT를 적층할 부분을 제거하고, CNT를 적층 시킨 후, 나머지 감광막을 제거하는 방법이고, 둘째는 CNT를 적층할 부분을 포토리쓰그래피(photolithography)를 이용하여 고분자 기질을 식각(etching)함으로써 형성할 수 있다.

구체적인 공정과정을 보면 첫째 음성감광막을 이용하는 방법으로 SU-8(Dowcorning co.)과 같은 감광막을 입혀 포토리쓰그래피 공정을 이용하여 일정부분만 제거하여 CNT를 증착시키고 증착 후에 나머지 부분의 감광막을 제거하는 식의 반도체공정의 가장 일반적인 방법을 사용할 수 있다.

두 번째는 도 2에서와 같이 실리콘기판(a) 위에 감광막(photoresist film)을 스핀코팅하고(b), 일정모양의 마스크(mask)를 사용하여 노광(expose)한 후(c), 현상하여 포토리쓰그래피 공정을 통한 일차적인 패턴을 실리콘 기판 위에 형성한다(d). 여기에 액상고분자를 부어 50°C에서 1시간 정도만 반 가교시킨 후(e), 반 가교된 반액상고분자 위에서 포토리쓰그래피 공정을 한번 더 수행한다(f). 도 2(f)와 같이 감광막이 제거된 부분에 피라니아 액(황산 : 질산 = 3 : 1)이나 왕수(황산 : 과산화수소 = 10 : 1) 등으로 식각(etching)하여 특정부분의 고분자를 제거하고(g), 나머지 감광막을 제거한다(h).

이렇게 형성된 반가교 고분자를 70°C에서 2시간동안 완전히 가교(curing)시킨다. 가교된 고분자를 실리콘기판에서 탈착시켜 코로나 방전을 통해 표면에 친수 성(hydrophilicity)기를 형성하여 깨끗한 실리콘기판에 붙이면 일정 모양만이 노출되는 실리콘기판이 형성되어 화학적 CNT 증착시 용액에서 원하는 부분만 증착시킬 수 있다.

상기에 서술한 바에 의하면 패턴을 형성하는데 있어서는 일정모양을 형성하는 것이 가장 중요한 것으로 다른 방법에는 일정모양의 스탬프를 먼저 실리콘기판에 놓고 액상의 고분자를 부어 굳히는 방법이 있으며 좀더 거시적으로는 굳은 고분자판에서 물리적인 방법으로 일정 부분만 제거할 수 있다. 이렇게 하여 고분자 마스크가 형성될 수 있다.

현존하는 CNT를 이용한 바이오칩의 경우, CNT를 일정부분에서 성장시켜 전기적, 광학적 결과를 측정하였으나, 본 발명에서는 CNT를 원하는 위치에 부착 또는 증착시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.

상기에서 서술한 바와 같이 CNT가 배열된 기질에 부착된 바이오품질을 전기적으로 검출하기 위해서는 액상을 유지해야 하는데, 이때 필요한 상판은 수mm ~ 수μm의 유체가 포함될 공간을 확보해 두어야 한다. 여기에 사용할 수 있는 기판은 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), PMMA(polymethylmethacrylate), PC(polycarbonate), PE(polyethylene), PP(polypropylene), PS(polystyrene) 등과 같은 다양한 고분자 재료가 이용될 수 있다.

본 발명에 있어서, CNT는 각각 전하가 인가될 수 있도록 적어도 하나의 전도성 나노와이어(nanowires)를 통해 전원에 연결될 수 있으며, 여기서 전도성 나노와이어는 종래기술을 이용하여 단일원자로 형성할 수 있으며(Science, 275: 1896-97, 1997), 전도성 금속으로 일정한 패턴을 형성한 후 이온 주입(implantation)이나 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 전류가 흐를 수 있는 도선을 증착시킬 수 있다.

3. 고체 기질 상에 티올 작용기(-SH) 제조

본 발명에서는 유리, 실리콘 웨이퍼, 플라스틱 등의 기질 상에 고분자나 포토레지스트 패턴을 형성한 다음, 상기 패턴을 마스크로 하여 아미노알킬옥시실란을 표면에 고정하여 아미노기를 기질 표면에 노출시키는 방법을 사용하였다.

상기 아미노알킬옥시실란으로는 아미노프로필트리에톡시실란을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 아미노기가 고정된 표면에 티올 작용기를 노출시키기 위하여, 상기 아미노기를 $\text{HOOC-R}_2\text{-SH}$ (여기서, R_2 는 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다)와 같은 티올 작용기와 카르복실 작용기를 동시에 가진 화학물질의 카르복실 작용기와 아미드 결합으로 연결시킨다. 결국, 기질 표면에 티올기가 노출된 '기질- $\text{CONH-R}_2\text{-SH}$ ' 형태의 구조가 형성된다.

이때, 상기 아미드 결합의 커플링제로써 DCC, HATU, HBTU, HAPyU, HAMDU, HBMDU 등과 베이스(base)로써 DIEA, TMP, NMI 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 물을 용매로 사용할 때 커플링제로써 EDC를, 커플링 보조제로써 NHS, NHSS 등을 사용하는 것이 바람직하다.

4. 기질 상에 CNT를 적층하여 패턴 또는 필름을 형성하는 방법

우선, 금이 점재된 CNT(Au-CNT-Au)를 티올 작용기가 노출된 기질(기질- $\text{CONH-R}_2\text{-SH}$)에 결합시킨다. 이때 기질 표면의 티올 작용기와 CNT에 점재된 금 결정 사이에 Au-S 링크가 형성되어 기질상에 CNT가 결합하게 되어 '기질- $\text{CONH-R}_2\text{-S-Au-CNT-Au}$ ' 형태의 구조가 형성된다(도 3a).

다음으로, 기질에 선택적으로 부착된 CNT에 점재되어 있는 금과 이중 티올 작용기를 가진 링커인 $\text{HS-R}_3\text{-SH}$ 로 표시되는 화학물질을 반응시키고, 금이 점재된 전도성 CNT를 상기 링커의 다른 한 쪽 티올 작용기와 반응시킨다. 이 반응으로 '기질- $[\text{CONH-R}_2\text{-S-Au-CNT-Au-S-R}_3\text{-S-Au-CNT-Au}]$ ' 형태의 구조가 형성된다(도 3b).

그 다음으로, 금이 점재된 전도성 CNT와 상기 이중 티올 작용기를 가진 화학물질과의 화학반응을 반복적으로 수행하여 표면에 전도성 CNT의 표면밀도를 높인다. 최종적으로 '기질- $[\text{CONH-R}_2\text{-S-Au-CNT-Au-(S-R}_3\text{-S-Au-CNT-Au)}_p]$ '의 구조를 갖는 전도성 CNT 패턴 또는 전도성 CNT 필름이 형성된다(도 3c 내지 도 3e). 여기서 p와 q는 1이상의 자연수이다.

5. 금이 점재된 전도성 CNT에 바이오 리셉터를 결합하는 방법

바이오 리셉터(receptor)는 표적 바이오물질과 결합하거나 반응하는 물질로서, 상기 결합 또는 반응을 검출할 수 있는 프로브 역할을 하는 물질이 바람직하다. 이러한 바이오 리셉터로는 핵산(nucleic acids), 단백질(proteins), 펩티드(peptides), 아미노산(amino acids), 리간드(ligands), 효소 기질(enzyme substrates), 코팩터(cofactors) 등이 있다. 본 발명에 있어서, 표적 바이오물질은 리셉터와 결합하거나 반응하여 검출되는 표적 역할을 할 수 있는 물질로서, 단백질, 핵산, 또는 기타 바이오 분자가 있다.

도 4는 금 나노입자가 점재된 CNT의 표면에 금과 결합하거나 반응하는 작용기를 지닌 다양한 리셉터들이 부착된 후, 다양한 종류의 표적 바이오물질들과 선택적으로 상호작용하는 것을 보여주는 개략도이다. 금 나노 결정과 반응하는 작용기로는 티올기를 함유하는 것이 바람직하다. 도 4에서, 1과 2는 표적 바이오물질과 반응할 수 있는 바이오 리셉터를 나타내고, 4는 상기 바이오 리셉터와 반응할 수 있는 표적 바이오물질을 나타낸다. 3은 바이오 리셉터 중에서 올리고뉴클레오티드를 나타내고, 5는 전도성 CNT의 금속에 고정된 상기 올리고뉴클레오티드와 혼성화 반응할 수 있는 상보적 핵산을 나타내며, 6은 반응성이 없는 일반 바이오물질을 나타낸다.

이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 : 금(Au)이 점재된 CNT의 제조

강산을 이용하여 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotube: SWNT)를 절단한 다음, 카르복실 작용기가 존재하는 CNT를 액-액 2상계(two-phase liquid-liquid system)에서 산화 환원 반응을 통하여 금 나노입자가 점재(dot)된 CNT를 제조하였다(도 1).

우선, 에탄올 용매에서 커플링제 DCC의 도움으로, 아미노($-\text{NH}_2$) 작용기와 티올($-\text{SH}$) 작용기를 동시에 가진 링커(2-aminoethanethiol)를 상기 카르복실 작용기를 가진 CNT와 상온에서 약 24시간 동안 교반시켰다. CNT의 말단과 측면의 결합 위치에 Au-S 화학 결합에 의하여 금 결정 핵사이트(gold nucleation sites)가 형성되었다.

유리 반응기에 연노란색 0.01% 금 콜로이드 용액 25ml를 넣은 다음, 이 용액을 빠르게 교반시키면서 0.01665mmol $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ (톨루엔) 용액 16.5ml를 천천히 첨가하였다. 이 반응에서, 물과 톨루엔의 상 분리가 일어나며, 이 혼합 용액을 하층 물 부분의 색이 모두 사라질 때까지 매우 빠르게 교반하였다. 상기 티올기가 형성된 CNT 2mg을 1

0ml의 톨루엔에 분산시킨 후, 상층 톨루엔 유기상(organic phase)에 천천히 첨가하였다. 이어서, 0.0825mmol NaBH_4 (물) 용액 20.5ml를 천천히 교반하면서 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 상온에서 20시간 동안 빠르게 교반시킨 다음, 톨루엔 유기상(organic phase)을 분별깔때기를 이용하여 물상(aqueous phase)으로부터 분리하였다. 분리된 유기상은 100nm 기공 크기를 갖는 PVDF(polyvinylidene fluoride) 멤브레인 필터를 이용하여 여과하였으며, 이 여과 과정에서 톨루엔과 에탄올을 여러 번 첨가하였다.

여과된 시료를 3차 증류수에 넣고 초음파를 이용하여 분산시킨 다음, 이 분산액을 2000rpm의 속도로 60분 동안 원심분리하였다. 상층액을 제거한 후, 시료를 다시 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 다음, 최종적으로 얻은 시료를 진공 건조시켰다.

상기 방법으로 제조된 금 결정이 접재된 CNT를 TEM(transmission electron microscope)과 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 분석하였다. 도 5(a)는 CNT에 티올기(-SH)를 형성한 후, 금 콜로이드를 반응시켜 얻어진 금 결정이 접재된 CNT의 TEM 사진이고, 도 5(b)는 티올기(-SH)가 형성되지 않은 CNT를 금 콜로이드와 반응시킨 CNT의 TEM 사진이다. 상기 분석사진으로부터, 티올기가 존재하는 CNT에서 형성된 금 결정들은 CNT의 말단부 보다 측면에 더 많이 접재되어 있음을 알 수 있었고, 티올기가 없는 CNT에서는 금 결정이 접재되지 않았음을 알 수 있었다.

도 6은 도 5를 고배율로 확대 관찰한 HR-TEM 사진이다. 사진에서 측정된 격자(lattice)의 규칙적인 d-스페이싱(d-spacing)은 $2.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 이었다. 이는 금의 {111} 평면에 대한 문헌상의 값(2.355 \AA)과 거의 일치하는 값이다 (Powder Diffraction Data File 38-1364, Inorganic Phases, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swathmore, PA, 199).

CNT에 접재된 금 결정의 산화상태는 XPS를 통해서도 확인할 수 있었다. 도 7은 CNT에 접재된 금 결정에 대한 XPS 이중피크(doublet) 스펙트럼이다. 금(Au)의 이중피크 결합 에너지(binding energy)들은 각각 $4f_{5/2}$ (87.9eV) 및 $4f_{7/2}$ (84.2 eV)이다. 이는 환원상태의 금(Au^0)에 해당하는 값이다. 이로부터, CNT 표면에 접재된 금 결정들은 대부분이 콜로이드 상태가 아닌 환원된 금 결정임을 알 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명은 금속이 접재된 전도성 CNT 및 기질 상에 상기 전도성 CNT를 적층하는 전도성 CNT 패턴 또는 CNT 필름의 제조방법을 제공하는 효과가 있다. 본 발명에 따른 전도성 CNT 및 그 패턴은 바이오센서로의 응용가능성이 매우 클 것으로 기대된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속이 접재된 전도성 CNT의 제조방법:

(a) 카르복실기를 갖는 CNT를 제공하는 단계;

(b) 상기 CNT의 카르복실기를 아미노기와 티올기를 동시에 가지는 화학물질의 아미노기와 결합시켜 티올기로 개질된 CNT를 얻는 단계; 및

(c) 상기 단계에서 얻어진 티올기로 개질된 CNT의 티올기에 금속을 결합시키는 단계.

청구항 2.

제1항에 있어서, (a) 단계는 CNT를 산으로 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, (c) 단계는 티올기로 개질된 CNT에 금속 나노입자 또는 콜로이드를 반응시킨 다음, 환원시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제3항에 있어서, 금속은 금(Au)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 아미노기와 티올기를 동시에 가지는 화학물질은 $\text{NH}_2 - \text{R}_1 - \text{SH}$

(여기서, R_1 은 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제5항의 방법에 의해 제조되고, $\text{CNT} - (\text{CONH} - \text{R}_1 - \text{S} - \text{M})_r$ 의 형태를 가지는 금속이 점재되어 있는 전도성 CNT(여기서, M은 금속을 나타내고, r은 1이상의 자연수이며, R_1 은 제4항에서 정의된 바와 같다).

청구항 7.

제6항에 있어서, M이 금(Au)인 것을 특징으로 하는 전도성 CNT.

청구항 8.

다음의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 CNT 패턴의 제조방법:

- (a) 표면에 티올기가 노출된 기질을 제공하는 단계;
- (b) 상기 기질표면의 티올기에 제6항의 전도성 CNT의 금속을 결합시키는 단계; 및
- (c) 상기 기질에 부착된 전도성 CNT에 제6항의 전도성 CNT를 결합시켜 전도성 CNT를 적층하는 단계.

청구항 9.

다음의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CNT 필름의 제조방법:

- (a) 표면에 티올기가 노출된 기질을 제공하는 단계;
- (b) 상기 기질표면의 티올기에 제6항의 전도성 CNT의 금속을 결합시키는 단계;
- (c) 상기 기질에 부착된 전도성 CNT에 제6항의 전도성 CNT를 결합시켜 전도성 CNT를 적층하는 단계; 및
- (d) 상기 (c) 단계를 반복하여 전도성 CNT의 밀도를 높이는 단계.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, (a) 단계는 CNT를 적층시킬 기질 표면에 아미노 작용기를 노출시킨 다음, 카르복실기와 티올기를 동시에 가지는 화학물질로 처리하여, 상기 기질상의 아미노기와 상기 화학물질의 카르복실기 간에 아미드 결합을 형성시키는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 카르복실기와 티올기를 동시에 가지는 화학물질은 $\text{HOOC} - \text{R}_2 - \text{SH}$ (여기서, R_2 는 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 표면에 아미노 작용기가 노출된 기질은 기질을 아미노알킬옥시실란으로 처리하여 얻어진 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제8항 또는 제9항에 있어서, (c) 단계는 이중 티올 작용기를 가진 링커를 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 이중 티올 작용기를 가진 링커는 $\text{HS} - \text{R}_3 - \text{SH}$ 로 표시되는 화학물질인 것을 특징으로 하는 방법 (여기서 R_3 는 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다).

청구항 15.

제8항 또는 제9항에 있어서, 기질은 원하는 위치에 전도성 CNT를 부착하기 위하여 포토레지스트 또는 고분자 패턴이 형성되어 있는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

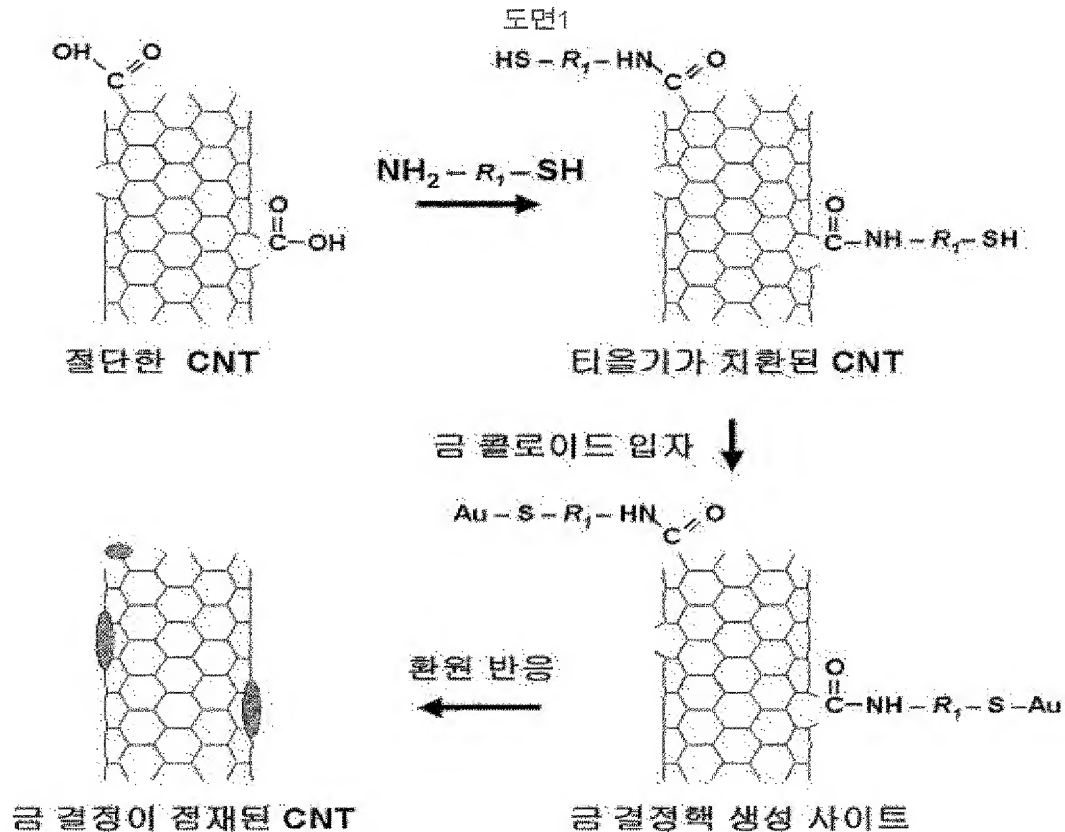
제8항 또는 제9항에 있어서, 기질은 유리, 실리콘, 용융실리카, 플라스틱 및 PDMS로 구성된 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

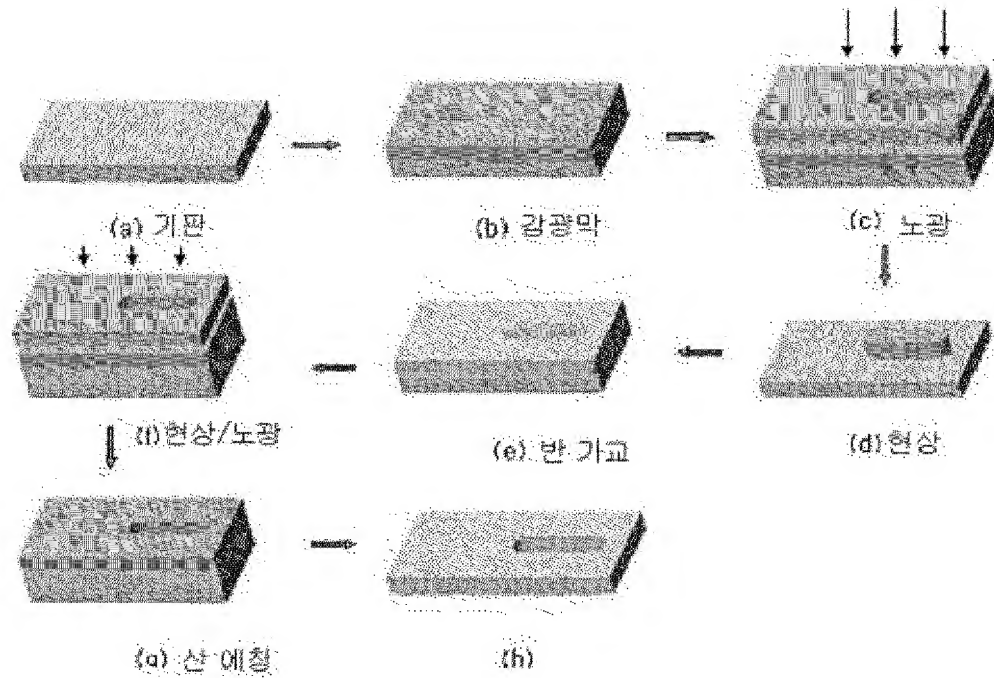
제9항의 방법에 의해 제조되고,

기질- $[\text{CONH}-\text{R}_2-\text{S}-\text{Au}-\text{CNT}-\text{Au}-(\text{S}-\text{R}_3-\text{S}-\text{Au}-\text{CNT}-\text{Au})^p]_q$ 의 구조를 갖는 전도성 CNT 필름 (여기서 p와 q는 1이상의 자연수이고, R_2 와 R_3 는 C_{1-20} 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이다).

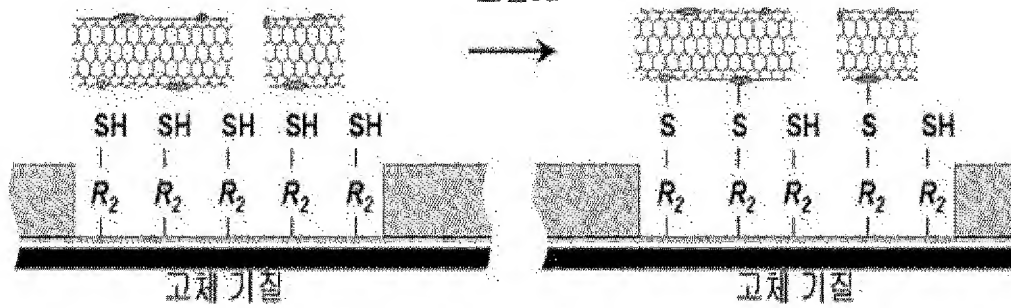
도면



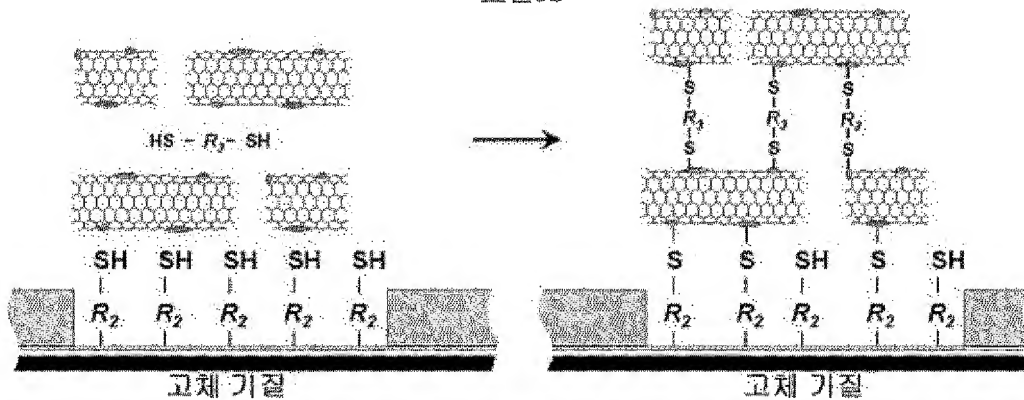
도면2



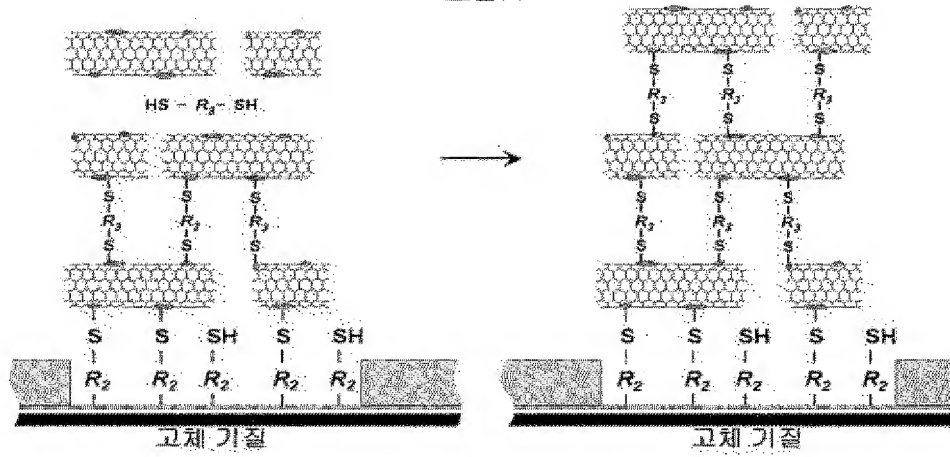
도면3a



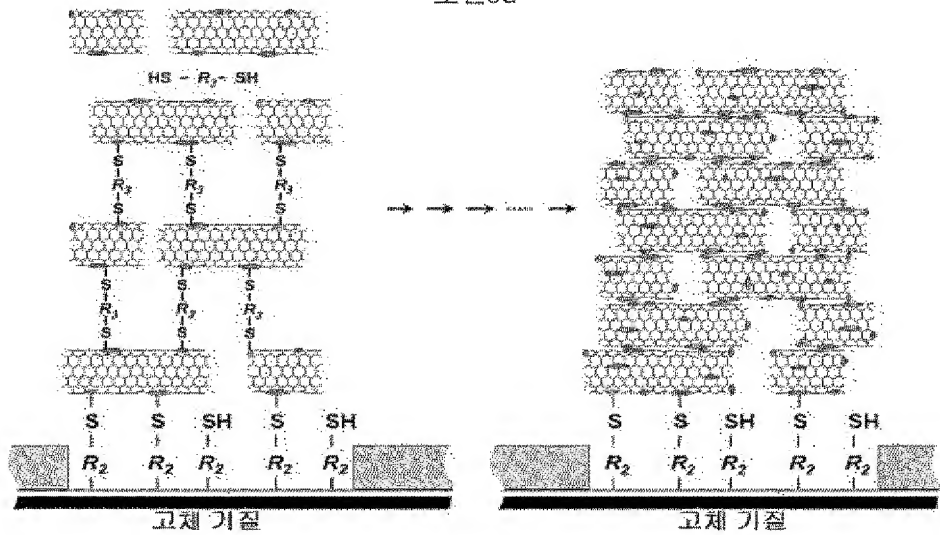
도면3b



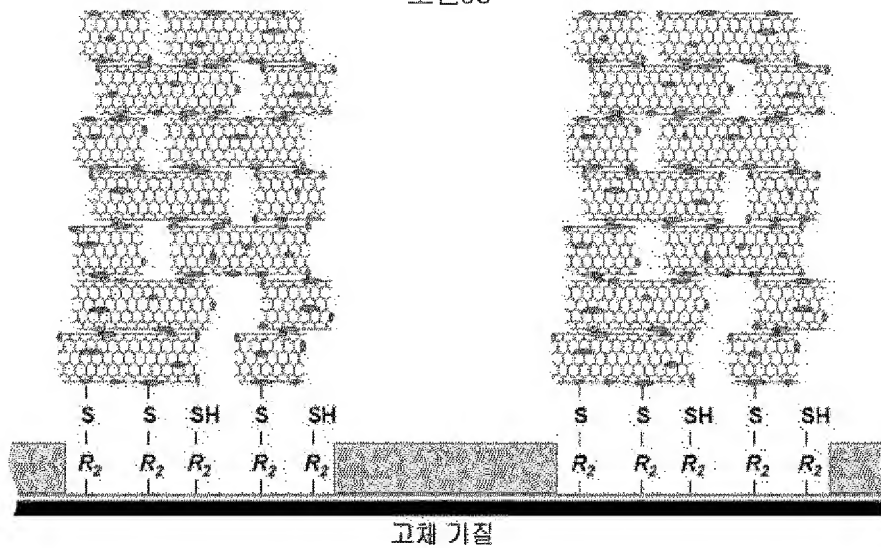
도면3c

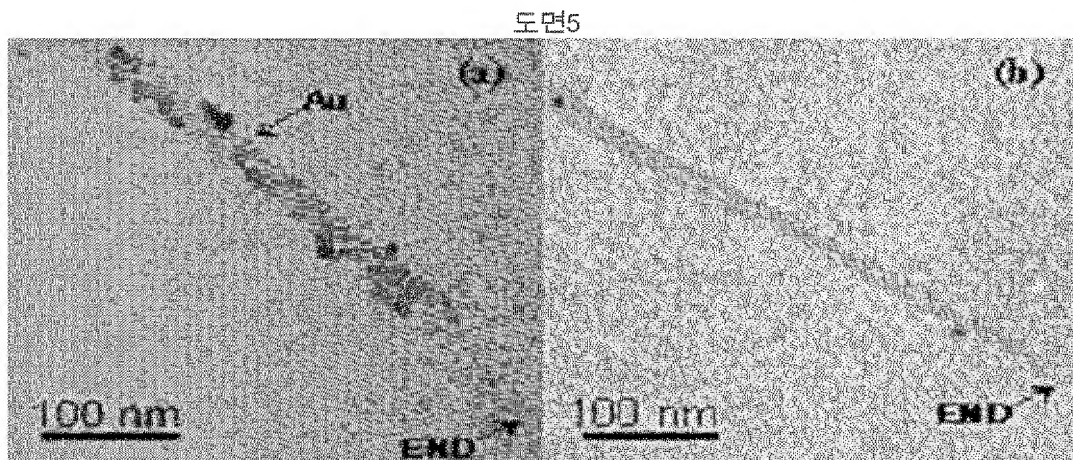
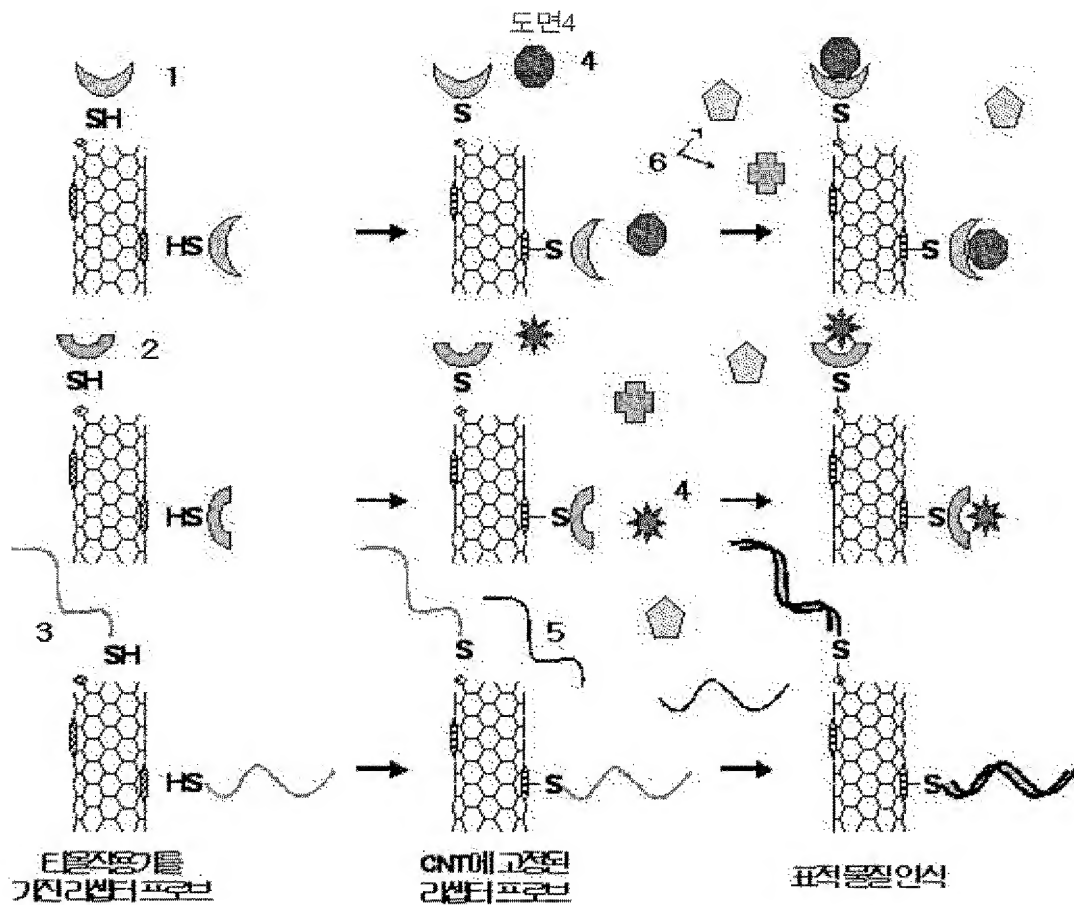


도면3d

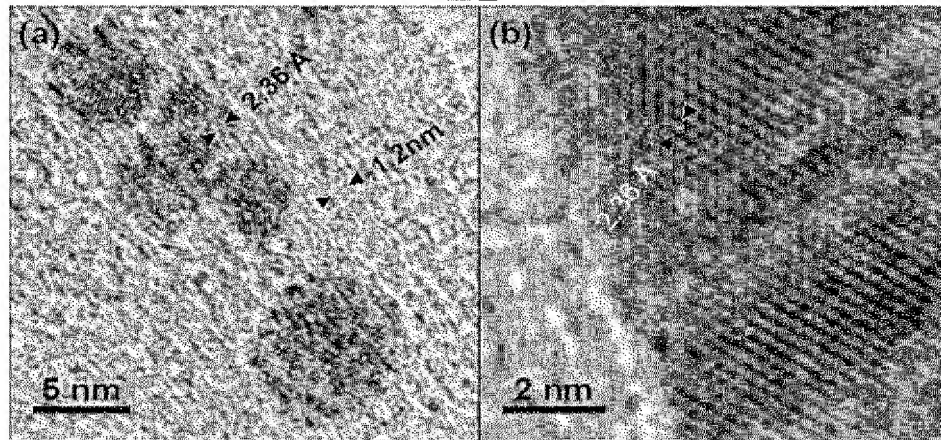


도면3e





도면6



도면7

